Lane Medical Library

Versuche zur Darstellung von Homologen des Kohlensuboxydes

Über das Myrcen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Karl Röhl

aus Harburg a. d. Elbe

Kiel 1928

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

Referent: Professor Dr. Otto Diels
Korreferent: Professor Dr. Otto Mumm

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Dezember 1928

Zum Druck genehmigt: Kiel, 1. Dezember 1928

Professor Dr. Tischler, z. Zt. Dekan

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153319_0185

Versuche zur Darstellung von Homologen des Kohlensuboxydes.

Allgemeiner Teil.

Die Darstellung des Kohlensuboxydes, das im Jahre 1906 von O. Diels und B. Wolff[1]) entdeckt wurde, berechtigte zu der Hoffnung, bei Verwendung geeigneter Ausgangsstoffe Verbindungen zu erhalten, die dem Typus des Kohlensuboxydes entsprechen oder ähnlich sind.

Allein alle Versuche der verschiedensten Autoren führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis: halogensubstituierte ungesättigte Säuren, deren Anhydride oder Halogenide erwiesen sich zur Gewinnung eines Homologen als ungeeignet; die geringe Reaktionspotenz des Halogens, besonders am ungesättigten Kohlenstoffatom, setzte der Herausnahme einen nicht zu überwindenden Widerstand entgegen[2]).

Die von Brodie[3]) und Berthelot[4]) im letzten Drittel des vergangenen Jahrhunderts beschriebenen Oxyde des Kohlenstoffs C_4O_3, C_5O_3 und C_8O_3 sind wegen ihres hochmolekularen Charakters, und weil sie vermutlich unrein sind, nicht als Repräsentanten des einfachen Typus Kohlensuboxyd anzusprechen.

Allein es erschien trotz der bisherigen Mißerfolge verlockend und aussichtsreich, die Darstellung von Homologen des so außerordentlich interessanten Kohlensuboxydes zu versuchen.

---

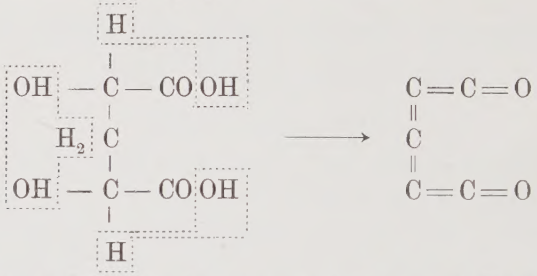
[1]) B. **39**, 689 (1906); **40**, 355 (1907).

[2]) Diels u. Reinbeck, B. **43**, 1273 (1910); Staudinger u. Ott, B. **44**, 1633 (1911); Ott, A. **392**, 245 (1912).

[3]) A. **169**, 270 (1873).

[4]) Bull. de la soc. chim. [2] **26**, 101 (1876).

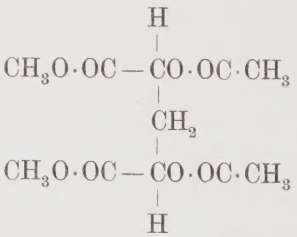
Manche Wege schienen zu diesem Ziele zu führen; so sollte in Anlehnung an die Methode von O. Diels es möglich sein, der α,γ-Dioxy-glutarsäure mit Hilfe von Phosphorpentoxyd Wasser zu entziehen, wobei ein Kohlensuboxyd von der Zusammensetzung C_5O_2 entstehen könnte:



Die Darstellung des Ausgangsmaterials nach Kiliani[5]) und Ingold[6]) gelang wegen der außerordentlich schlechten Ausbeuten nur unvollkommen; doch wurde die α,γ-Dioxy-glutarsäure auf anderem Wege in ausreichender Menge erhalten.

Durch Behandlung des α,γ-Dibrom-glutarsäurediäthylesters[7]) mit Kaliumacetat in Methylalkohol konnte ohne Schwierigkeit ein Derivat der Dioxy-glutarsäure hergestellt werden, dem als α,γ-Dioxy-diacetyl-glutarsäure-dimethylester die Formel:

(I)

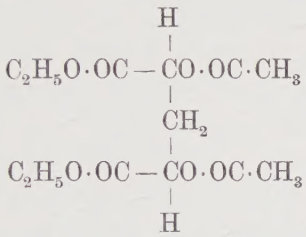


zukommt. Allerdings fand außer der Herausnahme des Broms und gleichzeitiger Einfügung der Oxy-Gruppen eine Radikalverdrängung statt, die sich aber bei Wieder-

[5]) B. **38**, 2672 (1905).
[6]) Soc. **119**, 313 (1907).
[7]) B. **38**, 2672 (1905).

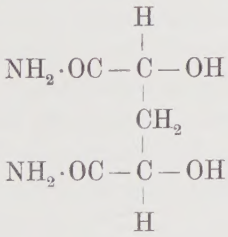
holung des Versuches in äthylalkoholischer Lösung vermeiden ließ:

(II)

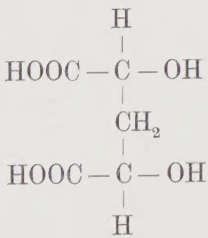


Eine partielle Verseifung der Oxacetverbindungen, als deren Resultat die entsprechenden Ester der Dioxy-glutarsäure zu erwarten waren, ließ sich trotz äußerst milder Versuchsbedingungen nicht durchführen. Vielmehr reagieren sämtliche verseifbaren Radikale und bilden mit dem als Verseifungsmittel angewendeten alkoholischen Ammoniak unter Austritt von Acetamid und Alkohol das α,γ-Dioxy-glutarsäure-diamid (III),

(III)



(IV)



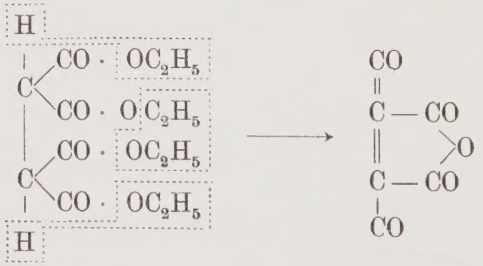
das — aus beiden Oxacetverbindungen in ausreichender Menge leicht zu erhalten — sich als Ausgangssubstanz zur Gewinnung der Dioxyglutarsäure als wohl geeignet erwies.

Sowohl Bariumhydroxyd als auch salpetrige Säure verwandeln das Amid in die gesuchte Säure (IV), wobei das alkalische Agens wegen der besseren Ausbeute, das saure wegen der bequemeren Aufarbeitung Vorteile bietet.

Die über eine Anzahl ihrer Derivate dargestellte reine α,γ-Dioxy-glutarsäure hat weder den von Kiliani[8]) noch den von Ingold[9]) angegebenen Schmelzpunkt[10]). Worauf dies beruht, kann ohne weiteres nicht mit Sicherheit gesagt werden; vielleicht handelt es sich um verschiedene isomere Formen. —

Die Überführung der Dioxy-glutarsäure in ein Homologes des Kohlensuboxydes ist nicht gelungen; beim plötzlichen starken Erhitzen des Gemisches aus Säure und Phosphorpentoxyd im Vakuum lassen sich in der durch flüssige Luft gekühlten Vorlage nur reichliche Mengen von Kohlendioxyd nachweisen. Falls sich intermediär ein anhydrisierter Körper von der Art des Kohlensuboxydes gebildet haben sollte, so muß angenommen werden, daß die lange Kette der fünf Kohlenstoffatome infolge der durch die Doppelbildungen hervorgerufenen Spannung aufgesprengt wird.

Ein weiterer Versuch, Acetylen-tetrakarbonsäure-tetraäthylester[11]) einer gleichen Spaltung durch Phosphorpentoxyd zu unterwerfen, ergab statt des erwarteten Suboxydes:



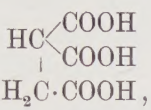
[8]) loc. cit.

[9]) loc. cit.

[10]) Vgl. Angabe im experimentellen Teil.

[11]) B. 17, 2781.

in der Vorlage außer Kohlendioxyd und viel Äthylen wenig braune amorphe Substanz, die, mit Wasser aufgenommen, sauer reagierte. Die Aufarbeitung der Lösung führte zur Äthenyltricarbonsäure[12]):



die auch aus dem Kolbenrückstande isoliert werden konnte.

Eine Andeutung für die Bildung homologer Kohlensuboxyde wurde bei keinem Versuche beobachtet.

Experimenteller Teil.

α,γ-Dioxy-diacetyl-glutarsäure-diäthylester (II).

10 g Dibromglutarsäurediäthylester werden mit dem Eineinhalbfachen der theoretisch erforderlichen Menge in absolutem Alkohol gelösten Kaliumacetats unter Rückfluß erhitzt; sofort beginnt die Abscheidung von Kaliumbromid, die nach 4—5 Stunden vollständig ist. Nach völligem Erkalten wird das Kaliumbromid abfiltriert, die Lösung auf zwei Drittel ihres Volumens eingeengt und das Reaktionsprodukt mit viel Wasser ausgefällt; nach dem Ausäthern, Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung, Trocknen ($MgSO_4$) und Verjagen des Äthers hinterbleibt ein dunkles Öl, das im Vakuum bei 11 mm zwischen 165° und 185° farblos übergeht. Eine zweite Destillation liefert ein reines (halogenfreies) Produkt vom Siedepunkt 172° bis $173^0{}_{11\ mm}$.

Aus 10 g Dibromester wurden 4,9 g Acetylverbindung erhalten, was einer 51%igen Ausbeute entspricht.

0,1630 g Subst.: 0,3072 g CO_2 0,0976 g H_2O
0,1177 g Subst.: 0,2228 g CO_2 0,0690 g H_2O

---

[12]) A. **214**, 71.

$C_{13}H_{20}O_8$ Ber.: C 51,3 H 6,6
Gef.: C 51,4 H 6,7
51,5 6,7

Der Ester ist durch große Viskosität ausgezeichnet, besitzt einen esterhaften, leicht stechenden Geruch und ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

In methylalkoholischer Lösung wird unter sonst gleichen Versuchsbedingungen der entsprechende Methylester (I) gewonnen, der bei 11 mm Druck bei 174°—175° siedet und sich von seinem Homologen äußerlich nur durch etwas größere Viskosität unterscheidet. Ausbeute 43% der Theorie.

0,1723 g Subst.: 0,3937 g CO_2 0,0970 g H_2O
0,1409 g Subst.: 0,2397 g CO_2 0,0844 g H_2O
$C_{11}H_{16}O_8$ Ber.: C 46,3 H 6,4
Gef.: C 46,5 H 6,3
46,4 6,7

α, γ-Dioxy-glutarsäure-diamid (III).

Werden 10 g Dioxacet-glutarsäure-diäthylester (oder Dimethylester) in einer 20%igen überschüssigen alkoholischen Ammoniaklösung in der Kälte gelöst und lose verschlossen 24 Stunden lang bei Raumtemperatur sich selbst überlassen, so sind Boden und Wandungen des Gefäßes mit einer harten Kruste schwach gefärbter Kristalle bedeckt, deren Menge sich bei weiterem Stehen noch vermehrt. Die Kristalle werden abgesaugt, und die Mutterlauge wird im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Durch einmaliges Umkristallisieren aus kochendem 50%igem Methylalkohol erhält man das ausgezeichnet kristallisierende Amid in reinem Zustande in Form weißer, bei 180° bis 181° schmelzender Kristalle. Die Aufarbeitung der Mutterlauge liefert neben Acetamid ein gleiches Produkt. Die Gesamtausbeute beträgt 75% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110° getrocknet.

0,1083 g Subst.: 0,1497 g CO_2 0,0619 g H_2O
0,1342 g Subst.: 0,1831 g CO_2 0,0780 g H_2O
0,1193 g Subst.: 18,1 cm³ N (21°, 768 mm)
0,0774 g Subst.: 11,9 cm³ N (21°, 763 mm)

$C_5H_{10}O_4N_2$	Ber.:	C 37,0	H 6,2	N 17,3
	Gef.:	C 37,2	H 6,4	N 17,5
		37,2	6,5	17,6

α, γ-Dioxy-glutarsäure-diamid ist charakterisiert durch seine große Kristallisationsfähigkeit und seine Unlöslichkeit in den meisten organischen Solventien; in Äthyl- und Methylalkohol löst es sich schwer, von heißem Wasser dagegen wird es leicht aufgenommen.

α, γ-Dioxyglutarsäure (IV).

Verseifung des Amids mit Bariumhydroxyd.

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 15 g Dioxy-glutarsäure-diamid mit heißer, überschüssiger konzentrierter Bariumhydroxydlösung übergossen und zum Sieden erhitzt, während gleichzeitig ein lebhafter Wasserstoffstrom durch das Gemisch geleitet wird. Das Amid geht in Lösung, und nach kurzer Zeit werden erhebliche Mengen Ammoniak frei. Sobald die Ammoniakentwicklung aufhört, ist die Reaktion beendet. Ohne Rücksicht auf einen während des Kochens etwa gebildeten Niederschlag (Bariumsalz) wird das heiße Gemisch mit ebenfalls heißer verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Nach dem Absitzen des Bariumsulfatniederschlages wird ein Überschuß an Schwefelsäure bzw. Bariumhydroxyd, der durch Tüpfeln einer kleinen Probe der heißen Lösung mit ebenfalls heißer Bariumchloridlösung bzw. verdünnter Schwefelsäure festgestellt wird, sorgfältig entfernt, indem man jeweils die eine der beiden Komponenten durch die andere neutralisiert.

Nunmehr wird die saure Lösung filtriert, auf dem Wasserbade auf ca. $^1/_5$ ihres Volumens eingeengt und schließlich im Vakuum über frischer Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der Rück-

stand besteht aus weißen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder besser aus verdünntem Acetonitril bei 141° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 9 g (60 % der Theorie).

Zur Analyse wurde dieses Produkt nochmals aus wässerigem Acetonitril umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 80° getrocknet.

0,0981 g Subst.: 0,1306 g CO_2 0,0412 g H_2O
0,1137 g Subst.: 0,1518 g CO_2 0,0478 g H_2O
$C_5H_8O_6$ Ber.: C 36,6 H 4,9
Gef.: C 36,3 H 4,7
36,4 4,7

Die Säure bildet feine weiße Kristalle, die sich leicht in Wasser, Äther, Alkohol, weniger leicht in Aceton und 50 %iger Essigsäure und schwer in Eisessig lösen. Sehr schwer löslich sind sie in Acetonitril. —

Verseifung des Amids mit salpetriger Säure.

Wird eine Suspension von 10 g Dioxyglutarsäurediamid in eiskaltem Wasser unter dauerndem Umschütteln und Kühlen mit nitrosen Gasen (aus Arsenik + Salpetersäure 1,3) behandelt, so geht das Amid langsam in Lösung. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt, und der sirupartige Rückstand mit Aceton durchknetet, wobei sich Ammoniumnitrat abscheidet, und die Säure in Lösung geht. Das Filtrat ergibt nach freiwilligem Verdunsten weiße Kristalle, die, wie oben beschrieben gereinigt, nach Aussehen und Verhalten der bereits dargestellten Säure vollkommen gleichen. Die Ausbeute beträgt nur 18 %. —

0,1089 g Subst.: 0,1460 g CO_2 0,0496 g H_2O
$C_5H_8O_6$ Ber.: C 36,6 H 4,9
Gef.: C 36,55 H 5,1

Versuch zur Wasserabspaltung aus der Dioxyglutarsäure.

Eine Mischung aus 12 g reiner, sehr fein gepulverter Dioxy-glutarsäure und einem großen Überschuß Phosphor-

pentoxyd wurde aus einem absolut trockenen Jenaer Destillierkolben, an den sich eine durch flüssige Luft gekühlte Vorlage schloß, destilliert, wobei die Apparatur auf 12 mm evakuiert und der Kolben in ein auf 180° vorgeheiztes Paraffinbad getaucht wurde. Die Masse blähte sich bei langsam vom Rande her auftretender Verkohlung stark auf und entwickelte erhebliche Mengen Gas. Nach einstündigem Erhitzen wurde der Versuch abgebrochen und die in der Vorlage befindliche feste, weiche Masse auf ungesättigte Substanz geprüft; sie bestand jedoch nur aus festem Kohlendioxyd. —

Spaltung des Acetylen-tetra-karbonsäure-tetra-äthylesters.

30 g Tetraester, gemischt mit ca. 150 g Phosphorpentoxyd, wurden aus einem Quarzkolben im Hochvakuum (0,06 mm) destilliert, wobei die Temperatur mit Hilfe eines großen Brenners möglichst rasch auf 200° gebracht wurde. Nach etwa $^3/_4$ Stunden wurde die Destillation unterbrochen, der Inhalt der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage herausdestilliert und in mehrere hintereinander geschaltete mit Brom gefüllte Gläschen geleitet, wobei sich 16 g Äthylenbromid bildeten und nur wenig Kohlendioxyd erhalten wurde. —

Die in der Vorlage zurückgebliebene braune Substanz wurde mit Wasser herausgespült, und die sauer reagierende wässerige Lösung verdampft. Der Rückstand erstarrte sehr bald zu einer Masse schwach gefärbter Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Acetonotril bei 156°—158° schmolzen.

Die so erhaltene Substanz erwies sich als Äthenyltrikarbonsäure: beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt [13]) zerfiel sie in Kohlendioxyd und Bernsteinsäure, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt zeigte und durch die Mischprobe identifiziert wurde. —

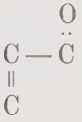
[13]) loc. cit.

Über das Myrcen.

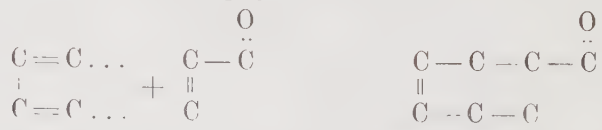
Allgemeiner Teil.

Verbindungen, die ein System konjugierter Doppelbindungen im Sinne des Thieleschen Theorems enthalten, sind durch besondere chemische und physikalische Eigenschaften ausgezeichnet. Bei Konstitutionsfragen diente als Kriterium zu ihrem Nachweis vornehmlich ihre Reduzierbarkeit durch Natrium-Alkohol (Semmler) sowie die Exaltation ihrer Molekularrefraktion (Brühl).

In jüngster Zeit ist von O. Diels und K. Alder[1]) durch eine überaus einfache und glatt verlaufende Additionsreaktion ein neuer Beitrag zu ihrer Charakterisierung und zu ihrer einfachen Erkennung geliefert worden: an einer Reihe von Fällen wurde der Nachweis geführt, daß die konjugierte Doppelbindung mit Verbindungen, die die Gruppierung



enthalten, in 1,4-Stellung zusammentritt unter Bildung partiell hydrierter Ringsysteme:



Abgesehen von der Verwertung dieser Reaktion zu synthetischen Zwecken schien ihr Wert als diagnostisches Mittel zum Nachweis konjugierter Doppelbindungen schon deshalb besonders geeignet, weil sie, unter außerordentlich milden Bedingungen verlaufend, zu wohldefinierten

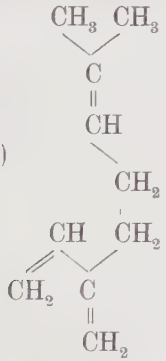
[1]) A. **460**, 98 (1928).

Verbindungen führt, Umstände, die namentlich bei Konstitutionsfragen in der Terpenreihe von ausschlaggebender Bedeutung sind. —

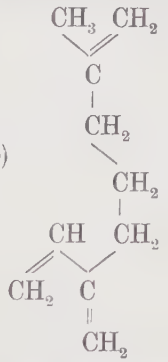
Die vorliegende Untersuchung verfolgt zwei Ziele: erstens die Anwendung der neuen Reaktion auf einen komplizierten Kohlenwasserstoff, das Myrcen, und zweitens die Nachprüfung der Konstitution dieses Terpens, unter besonderer Berücksichtigung der noch bestehenden Unklarheiten über seine Struktur.

Das im westindischen Bay-Öl vorkommende Myrcen, $C_{10}H_{16}$, hat als aliphatisches Terpen drei doppelte Bindungen. Aus seiner Überführung in Dihydro-myrcen mittels Natrium-Alkohol hat Semmmler[2]) auf die Anwesenheit eines Systems konjugierter Doppelbindungen im Molekül geschlossen und auf Grund der gleichzeitig ausgeführten Invertierung in Cyklo-dihydro-myrcen, von Oxydationsergebnissen und Abbaureaktionen folgende Formeln wahrscheinlich gemacht:

(a)



(b)



Semmler vertritt die Ansicht, daß im Myrcen außer der Form (a) die isomere (b) enthalten ist, eine Annahme, deren Möglichkeit auch von Enklaar[3]), der sich später mit dem Strukturbeweis des Myrcens eingehend befaßt, zugegeben wird. Das Ergebnis des von Harries und Himmelmann[4]) durchgeführten

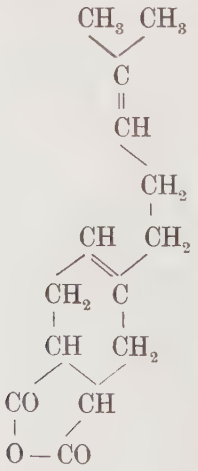
[2]) B. **34**, 3122 (1901).
[3]) R. **26**, 157 (1907).
[4]) Dissertation, Kiel 1908.

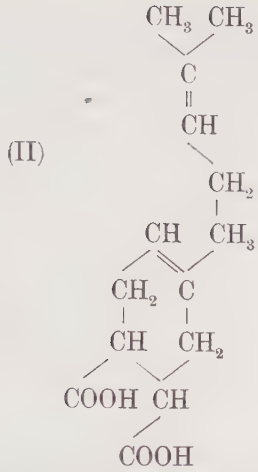
Ozonabbaues des Myrcens vermag indessen die Anwesenheit der Form (b) nicht sicherzustellen.

Die Schwierigkeit, diese Sachlage zu klären, liegt in der Anwesenheit der beiden (konjugierten) Doppelbindungen, die, von den erwähnten Reaktionen ebenfalls angreifbar, eine einwandfreie Auswirkung von Oxydationsversuchen nicht ermöglichen.

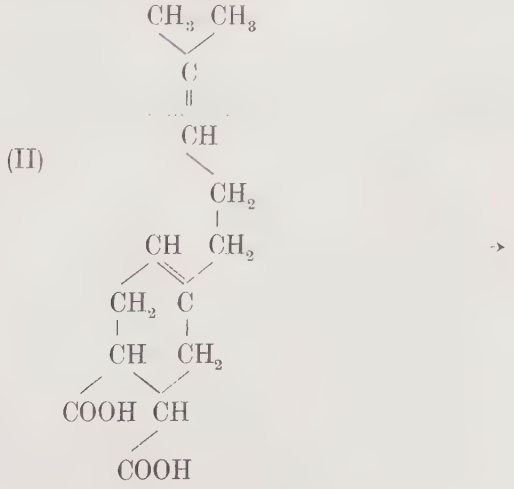
Die von sämtlichen Autoren hervorgehobene Unklarheit über die Lage der isolierten, dem konjugierten System nicht angehörigen Doppelbindung ließe sich sofort beseitigen, wenn die Reaktionsfähigkeit der beiden konjugierten Doppelbindungen ausgeschaltet werden könnte. Eine einfache Möglichkeit, dahin zu gelangen, bot sich in der eingangs zitierten 1,4-Addition. Der Versuch zeigte nun, daß das Myrcen in seiner Reaktionspotenz Maleïnsäureanhydrid gegenüber dem Cyklopentadiën, Butadiën und anderen derartigen Kohlenwasserstoffen durchaus nicht nachsteht. Schon bei schwachem Erwärmen findet die Vereinigung der beiden Komponenten statt, die unter Annahme der Formel (a) zu dem Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäureanhydrid (I) führt, das sich leicht in die zugehörige Säure (II) aufspalten läßt:

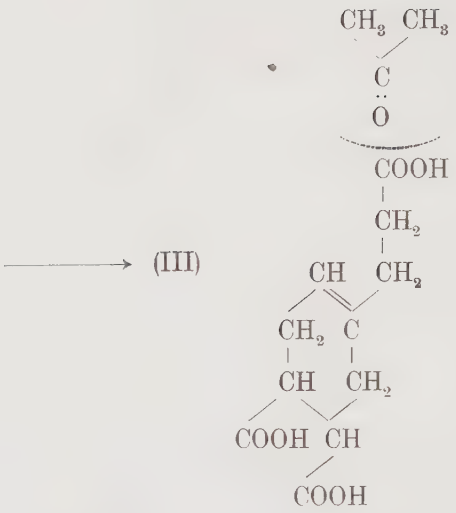
(I)





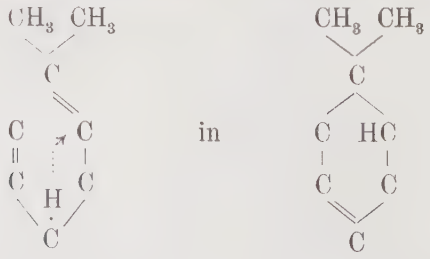
Nachdem durch Addition von Maleïnsäureanhydrid die labilste und am meisten zu Veränderungen neigende Stelle des Moleküls verankert war, schien die Lösung der weiter oben zuerst aufgeworfenen Frage durch Ozonabbau der Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure gegeben. Dabei stellte sich heraus, daß als Spaltprodukt außer Acetonsuperoxyd eine Säure entsteht, die, in Form ihres Bleisalzes analysiert, sich als Δ^4-tetrahydro-benzol-1,2-dicarbonsäure-4-propionsäure erwies (III):





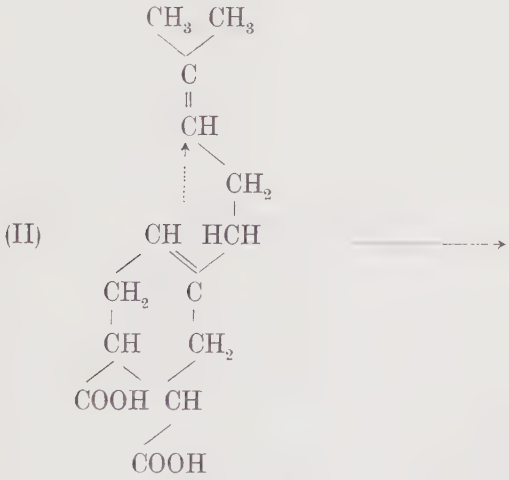
Da indessen die Isolierung der freien Säure (III) nicht gelang und auch die quantitative Auswertung der Ozonspaltung trotz vieler Versuche unter verschiedensten Bedingungen wenig befriedigte, mußte das gewonnene Ergebnis auf anderem Wege sichergestellt werden. Dieses Ziel, und damit zugleich der Beweis der Konstitution von Säure (II) wurde folgendermaßen erreicht:

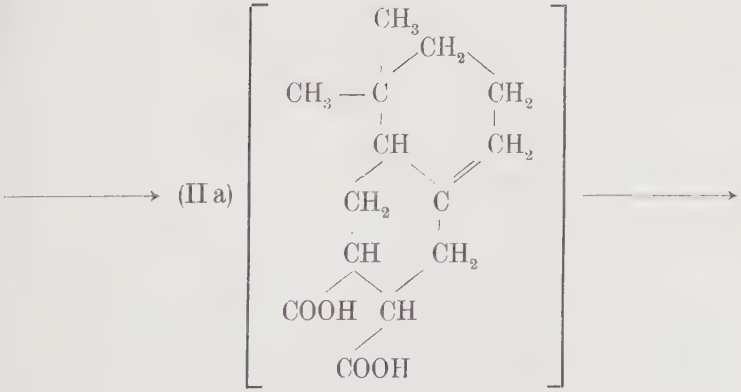
Eine in der Citral-reihe häufig beoabachtete und durch den Übergang von Pseudojonon in Jonon[5]) berühmt gewordene Isomerisation ist die Überführung des Systems

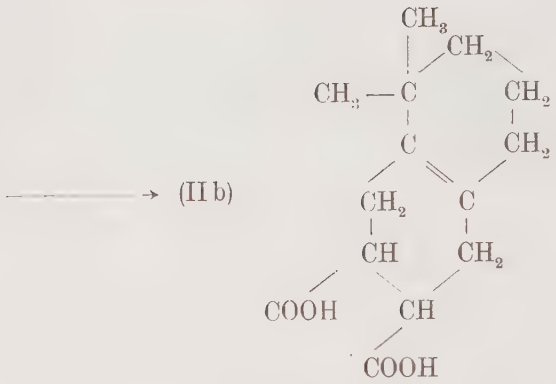


[5]) Tiemann und Krüger, B. 26, 2693 (1893).

durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren. Unter Annahme von Konstitution (II) für die Säure und damit Struktur (a) für das Myrcen muß sich ein analoger Übergang auch für die Säure (II) durchführen lassen, wobei sich das Zwischenprodukt (II a) dann zum hydrierten Naphtalintypus (II b) stabilisieren dürfte:







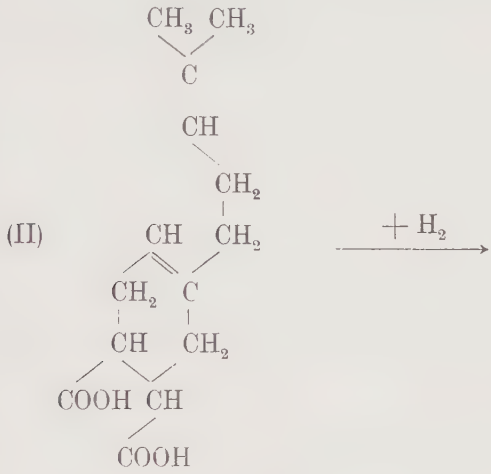
Diese Isomerisation ließ sich in der Tat glatt ausführen durch Erhitzen der Säure (II) mit wässeriger Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr. Die erhaltene Dimethyl-1,1-oktahydro-naphtalin-dicarbonsäure-6,7 (II b) hat alle zu erwartenden Eigenschaften: Brom in Chloroform wird in der Kälte nicht entfärbt, Permanganat-Soda erst nach 1—2 Stunden angegriffen, während Ozon im Gegensatz zu Säure (II) nicht einwirkt.

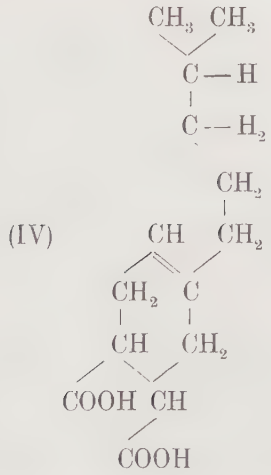
Gleichzeitig mit der eben erläuterten strukturellen Isomerie muß an anderer Stelle des Moleküls eine geometrische eintreten: die Umwandlung der cis- in die trans-Form, die sich bei den cis-Hexa-hydrophtalsäuren[6]) unter völlig gleichen Bedingungen glatt vollzieht. Die Säure (II b) liefert, längere Zeit mit Acetylchlorid behandelt, ein Anhydrid, dessen hoher Schmelzpunkt mit der Annahme eines trans-Anhydrides nach Art desjenigen der trans-Hexa-hydro-phtalsäure in bestem Einklang steht.

Daß die Isomerisation der Säure (II) eine Metamorphose des Moleküls an zwei verschiedenen Stellen unabhängig voneinander (Umlagerung des Pseudojonon in den Jonontyp und geometrische Isomerisation der cis- in die trans-Form) darstellt, wurde noch durch folgenden Versuch sichergestellt:

[6]) Baeyer, A. 258, 218 (1890).

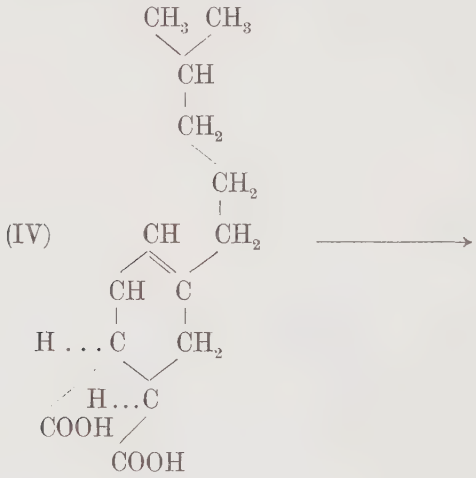
Die katalytische Reduktion der Säure (II) nach Paal führte unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff zur Isohexyl-4-cis-Δ^4-tetra-hydro-phtalsäure (IV):

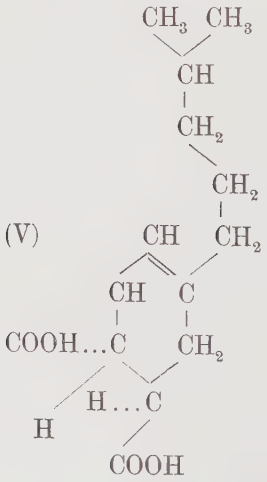




Dadurch ist der Pseudojonontyp aufgehoben und somit die Voraussetzung zur strukturellen Isomerie gefallen. Die Isohexyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure (IV)

kann nunmehr lediglich eine trans-Umlagerung erleiden: unter oben angegebenen Bedingungen geht sie im Einklang mit dieser Überlegung in ihr trans-Isomeres (V) über:

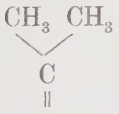
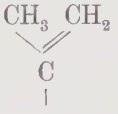




Beide Verbindungen (IV u. V) reagieren innerhalb kurzer Zeit mit Sodapermanganat und Brom in Chloroform.

Das Hauptergebnis der vorliegenden Untersuchung läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Das Myrcen addiert nach Art einfacher Diën-Kohlenwasserstoffe wie Butadiën, Cyklopendiën und andere Maleïnsäureanhydrid unter Bildung einer partiell hydrierten Phtalsäure. Dadurch ist das Terpen in ein wohldefiniertes, kristallisiertes Derivat übergeführt, das System der konjugierten Doppelbindungen nachgewiesen und gleichzeitig die labile Stelle des Moleküls fixiert. Das Studium der neugewonnenen Verbindungstypen, insbesondere der dabei auftretenden Isomerien, führt für die Konfiguration des Myrcens zu dem Schluß, daß in dem Terpen jedenfalls fast ausschließlich die dem Terpinolen- (bzw. Pulegon-) Typus entsprechende Form (a) auftritt, die dem Limonentypus entsprechende Form (b)

(a)  (b) 

dagegen nur in untergeordnetem Maße vorhanden sein kann.

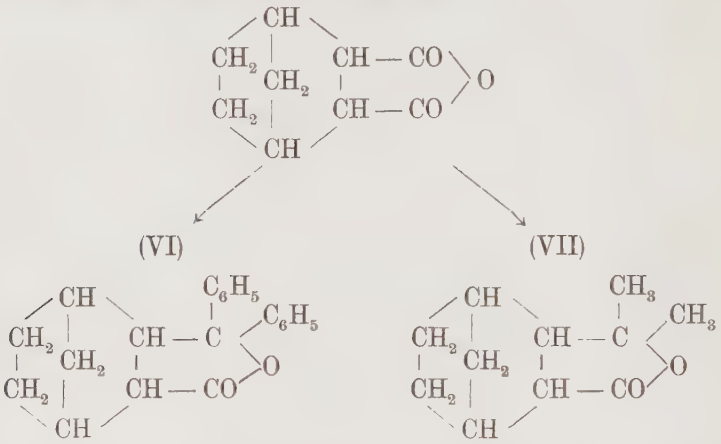
Dieses Ergebnis deckt sich vollkommen mit dem kürzlich von Ruzicka[7]) gefundenen Resultat: die beim Ozonabbau auftretenden Spaltstücke leiten sich lediglich vom Typus (a) ab, während Abbauprodukte des Typus (b) „nicht einmal in Spuren nachweisbar waren".

Ein weiterer Beitrag zur Charakterisierung der von Diels und Alder[8]) synthetisierten hydroaromatischen Verbindungen ist die Umwandlung des cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-phtalsäure-anhydrids zu dem cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-diphenyl-phtalid (VI) (bzw. di-

[7]) Helv. chim. acta 7, 272 (1924).

[8]) loc. cit.

methyl-phtalid (VII). Nach der von Komppa[9]) beschriebenen Methode gelang die Überführung:



unter Anwendung der Grignard-Reaktion ohne Schwierigkeit und in guten Ausbeuten. Sie führt zu gut kristallisierten Substanzen, die als Ausgangsstoffe wertvoller Synthesen großes Interesse verdienen.

Experimenteller Teil.

Addition von Maleïnsäureanhydrid an Myrcen.

Synthese der Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydrophtalsäure (I) und (II).

2 g gepulvertes Maleïnsäureanhydrid werden mit der molekularen Menge Myrcen (2,7 g) im Reagenzglase auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Sobald das Maleïnsäureanhydrid zu schmelzen beginnt, wird die Wärmezufuhr unterbrochen und durch vorsichtiges Schütteln die Vereinigung der beiden Komponenten herbeigeführt, die sich unter großer Wärmeentwicklung

[9]) B. **41**, 1039 (1908).

fast explosionsartig vollzieht. Das Reaktionsprodukt, ein kaum gefärbtes, viskoses Öl, wird im Vakuum destilliert, wobei nach kurzem Vorlauf das neue Anhydrid unter 12 mm Druck bei 202°—206° übergeht. Bei guter Kühlung erstarrt das Destillat zu einer Kristallmasse von wachsartiger Beschaffenheit, die nach dem Umkristallisieren aus viel niedrig siedendem Ligroin weiße, fettige Blättchen vom Schmelzpunkt 34°—35° bildet. Die Aufarbeitung der Mutterlauge liefert noch einen zweiten Anteil des Additionsproduktes.

Die Gesamtausbeute ist quantitativ.

0,1281 g Subst.: 0,3367 g CO_2 0,0919 g H_2O
$C_{14}H_{18}O_3$ Ber.: C 71,8 H 7,7
Gef.: C 71,7 H 8,0

In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln ist die Verbindung schon in der Kälte reichlich, in der Wärme spielend löslich.

Zur Überführung in die Säure wird das Anhydrid unter schwacher Erwärmung in 30%iger Kalilauge gelöst. Versetzt man die gut gekühlte Lösung mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die neue Säure als weiße Kristallmasse quantitativ ab. Bei weniger guter Kühlung erhält man ein öliges Produkt, das erst in der Kälte allmählich erstarrt.

Zur Analyse wurde die Säure dreimal aus Acetonitril umkristallisiert und über Posphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Sie schmilzt dann bei 122°—123°.

0,1684 g Subst.: 0,4120 g CO_2 0,1201 g H_2O
$C_{14}H_{20}O_4$ Ber.: C 66,66 H 7,9
Gef.: C 66,7 H 8,0

Die Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in heißem Wasser schwer löslich. Sie reagiert sofort mit Soda-Permanganat und entfärbt Brom in Chloroform.

Bei kurzer Behandlung mit Acetylchlorid bildet sie ihr Anhydrid zurück.

Ozonspaltung.

Bildung der Δ^4-Tetrahydro-benzol-1,2-dikarbon-4-propionsäure (III).

Eine Lösung von 3 g des Additionsproduktes in Chloroform wird drei Stunden lang der Einwirkung von Ozon unterworfen. Die Lösung erwärmt sich anfangs schwach und das gebildete Ozonid scheidet sich bald als farblose, gallertartige Masse ab. Nach dem Abdunsten des Chloroforms wird das Ozonid im Wasserdampfstrom am absteigenden Kühler zersetzt, wobei in geringer Menge weiße Kristalle übergehen, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 132° schmelzen und in der Flamme heftig verpuffen (Acetonsuperoxyd). Die im Kolben zurückbleibende, stark sauer reagierende Lösung wird mit Bleiacetat versetzt, wobei sich das Bleisalz der Säure als weiße, körnige Masse sofort abscheidet. Nach dem Absaugen wird es mehrmals mit heißem Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und schließlich mit Äther gewaschen. Das Bleisalz ergab nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd folgende analytische Werte:

0,2227 g Subst.: 0,1926 g CO_2 0,0403 g H_2O
0,2008 g Subst.: 0,1742 g CO_2 0,0411 g H_2O
0,2812 g Subst.: 0,2312 g $PbSO_4$
0,1982 g Subst.: 0,1632 g $PbSO_4$

$C_{22}H_{22}O_{12}Pb_3$	Ber.:	C 24,0	H 2,0	Pb 56,5
	Gef.:	C 23,6	H 2,0	Pb 56,2
		C 23,7	H 2,3	Pb 56,3

Isomerisation der Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure zur Dimethyl-1,1-oktahydro-naphtalin-dikarbonsäure-6,7 (II) in (IIb).

5 g Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure (oder Anhydrid) werden mit 5 – 6 cm³ ca. 35%iger, wässeriger Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet nach dem Abkühlen eine kristalline Masse, die, nach Entfernung der Mutterlauge mehr-

mals aus heißem Wasser umkristallisiert, nach kurzem Sintern bei 206°—207° schmilzt.

Zur Analyse wurde die Säure nochmals aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1481 g Subst.: 0,3592 g CO_2 0,1076 g H_2O
$C_{14}H_{20}O_4$ Ber.: C 66,66 H 7,9
Gef.: C 66,3 H 8,1

Die Substanz bildet weiße Kristalle, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht, in kaltem Wasser dagegen wenig löslich sind. Sodapermanganat wirkt erst nach mehrstündigem Stehen ein. Im Gegensatz zur Ausgangssäure wird das neue Produkt auch von Ozon nicht angegriffen.

Anhydridbildung.

Wird die Säure kurze Zeit mit siedendem, überschüssigem Acetylchlorid behandelt, so scheidet sich beim Einengen der Lösung das Anhydrid als kompakte, weiße Kristallmasse ab, die, zur Reinigung zweimal aus Acetonitril umkristallisiert, bei 215°—217° schmilzt.

0,1391 g Subst.: 0,3655 g CO_2 0,0987 g H_2O
$C_{14}H_{18}O_3$ Ber.: C 71,79 H 7,7
Gef.: C 71,66 H 7,9

Hydrierung des Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrids.

Synthese des Isohexyl-4-cis-Δ^4-tetra-hydro-phtalsäure-anhydrids (IV).

10 g Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydrophtalsäureanhydrid werden in Alkohol gelöst, mit 0,2 g Palladiumkolloid versetzt und bei Raumtemperatur mit Wasserstoff von normalem Druck geschüttelt. In ein bis zwei Stunden ist die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffaufnahme beendet. Die Lösung wird vom ausgeflockten Palladium befreit, der Alkohol im Vakuum abgedunstet, und das Reaktionsprodukt im Vakuum

destilliert, wobei die ganze Menge unter 11 mm Druck bei 207° übergeht. Bei guter Kühlung erstarrt das Destillat vollständig zu einer äußerlich der Isohexenyl-Verbindung gleichenden Kristallmasse, die, aus Petroläther umkristallisiert, blättchenartige Kristalle vom Schmelzpunkt 42° bildet.

Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

5,202 mg Subst.:		13,515 mg CO_2	3,93 mg H_2O
$C_{14}H_{20}O_3$	Ber.:	C 70,59	H 8,40
	Gef.:	C 70,88	H 8,45

Isomerisation der Isohexyl-4-cis-Δ-^{4}-tetrahydro-phtalsäure zur trans-Säure (V).

2 g der umzulagernden Säure (IV) werden mit überschüssiger, ca. 30%iger wässeriger Bromwasserstoffsäure 12 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet eine kristalline Masse, die, nach Entfernung der Mutterlauge, mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert, bei 169° – 170° schmelzende, weiße Kristallnadeln liefert.

5,001 mg Subst.:		12,140 mg CO_2	3,88 mg H_2O
$C_{14}H_{22}O_4$	Ber.:	C 66,10	H 8,66
	Gef.:	C 66,20	H 8,68

Die trans-Säure bildet feine glitzernde Nadeln, die nach dem Absaugen zu einer silberglänzenden Masse verfilzen. —

Synthese des cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-diphenyl-phtalids (VI).

5 g des cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-phtalsäureanhydrids werden fein gepulvert nach und nach in eine aus 1,5 g Magnesium, 9,8 g Brombenzol und 50 cm³ Äther bereitete Grignard-Lösung eingetragen. Die Umsetzung setzt sofort ein. Das Gemisch wird ½ Stunde lang zum Sieden erhitzt, abgekühlt, und die Magnesiumverbindung mit Eis-

wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Verjagen des Äthers wird das zurückbleibende Öl so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis alle flüchtigen Verunreinigungen, unverbrauchtes Brombenzol und wenig Biphenyl übergegangen sind. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu einem Kristallkuchen, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 170°—171° schmilzt.

4,842 mg	Subst.:	14,680 mg CO_2	3,89 mg H_2O
4,862 mg	Subst.:	14,710 mg CO_2	2,92 mg H_2O
$C_{14}H_{20}O_2$	Ber.:	C 82,56	H 6,57
	Gef.:	C 82,70	H 6,59
		C 82,60	H 6,73

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht löslich. —

Synthese des cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-dimethyl-phtalids (VII).

In eine aus 5,2 g Magnesium, 20 g Brommethyl und 200 cm³ Äther bereitete Grignard-Lösung werden 17 g cis-Endomethylen-3,6-hexahydrophtalsäureanhydrid in kleinen Portionen vorsichtig eingetragen, wobei jedesmal die Reaktion äußerst heftig einsetzt. Nach wie oben beschriebener Zersetzung und Aufarbeitung reinigt man das Dimethylphtalid durch zweimaliges Umkristallisieren aus 60—70%igem Methylalkohol. Die weißen Kristalle schmelzen bei 59° und wurden zur Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,791 mg	Subst.:	12,860 mg CO_2	3,79 mg H_2O
$C_{11}H_{16}O_2$	Ber.:	C 73,33	H 8,88
	Gef.:	C 73,21	H 8,85.

Lebenslauf.

Ich, Karl Röhl, evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit, wurde am 10. Dezember 1899 zu Harburg an der Elbe geboren.

Von Ostern 1907 bis Ostern 1910 besuchte ich die Vorschule des Realgymnasiums meiner Vaterstadt, seitdem das Realgymnasium selbst, das ich 1920 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Wintersemester 1921/22 bezog ich die Universität zu Göttingen, um Chemie zu studieren. Von dort wandte ich mich im Sommer 1922 nach Kiel, wo ich mein Studium im Sommersemester 1928 beendete.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: in Göttingen: Courant, Pohl, Remy, Wienhaus, Windaus; in Kiel: Diels, Dieterici, Feist, Geiger, Haseloff, Henneberg, Mumm und Preuner.